

# PROCESS AND APPARATUS FOR ELECTROLYSIS FOR CONTROLLED OXIDATION OR REDUCTION OF INORGANIC OR ORGANIC SPECIES

**Publication number:** JP7268675 (A)

**Publication date:** 1995-10-17

**Inventor(s):** RICHIIYAADO ERU SANPUSON; ARISON HOOKINSU  
SANPUSON +

**Applicant(s):** HALOX TECH CORP +

**Classification:**

- **International:** B01D61/48; B01J41/04; B01J47/08; B01J49/00; C02F1/42; C02F1/46; C02F1/461; C02F1/467; C25B1/00; C25B1/24; C25B11/04; C25B13/04; C25B9/00; C25B9/16; C02F1/469; B01D61/42; B01J41/00; B01J47/00; B01J49/00; C02F1/42; C02F1/46; C02F1/461; C25B1/00; C25B11/00; C25B13/00; C25B9/00; C25B9/16; C02F1/469; (IPC1-7): B01J41/04; C02F1/42; C02F1/46; C25B1/24

- **European:** B01D61/48; B01J47/08; B01J49/00H; C02F1/461B2B; C02F1/467B; C25B1/00; C25B1/24; C25B9/16D; Y02E60/36F

**Application number:** JP19940264159 19941027

**Priority number(s):** US19930141675 19931027

**Also published as:**

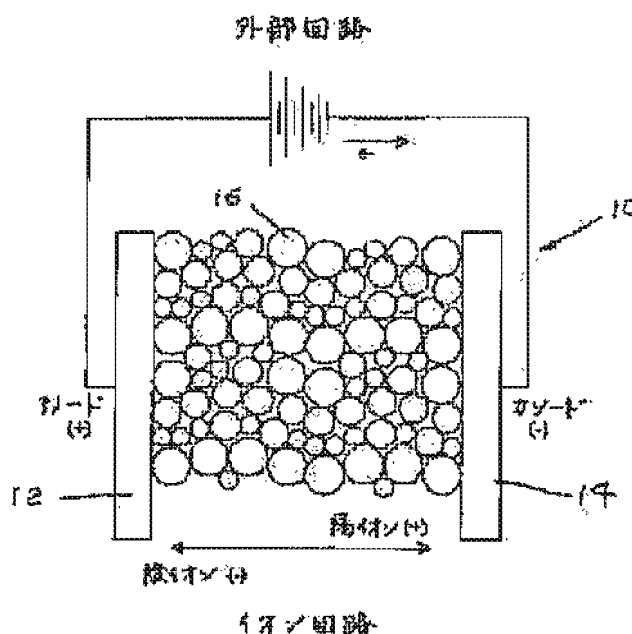
EP0650929 (A1)  
EP0650929 (B1)  
ZA9408341 (A)  
US5609742 (A)  
US5419816 (A)

more >>

Abstract not available for JP 7268675 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0650929 (A1)**

An electrolytic process and apparatus is disclosed for oxidizing or reducing inorganic and organic species, especially in dilute aqueous solutions. The electrolytic reactor includes an anode and cathode in contact with a packed bed of particulate ion exchange material which establishes an infinite number of transfer sites in the electrolyte to significantly increase the mobility of the ionic species to be oxidized or reduced toward the anode or cathode, respectively. The ion exchange material is cationic for oxidation and anionic for reduction, or a combination of both for special circumstances. Preferably, the ion exchange material is treated to convert a portion of the transfer sites to semiconductor junctions which act as mini anodes, or cathodes, to significantly increase the capacity of the reactor to oxidize or reduce the species to be treated.; Exemplary applications for the disclosed electrolytic process and apparatus are the conversion of halides to halous acids in dilute solutions.



12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268675

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 1/24	B			
B 0 1 J 41/04	C			
C 0 2 F 1/42	G			
1/46	Z			
	Z			

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平6-264159

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(31) 優先権主張番号 1 4 1 6 7 5

(32) 優先日 1993年10月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 594178181

ハロックス・テクノロジーズ・コーポレイ  
ション

Halox Technologies  
Corporation

アメリカ合衆国78278-0729テキサス州サ  
ン・アントニオ、ビー・オー・ボックス  
780729番

(72) 発明者 リチャード・エル・サンブソン

アメリカ合衆国78231テキサス州サン・ア  
ントニオ、シャバノ・ドライブ107番

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

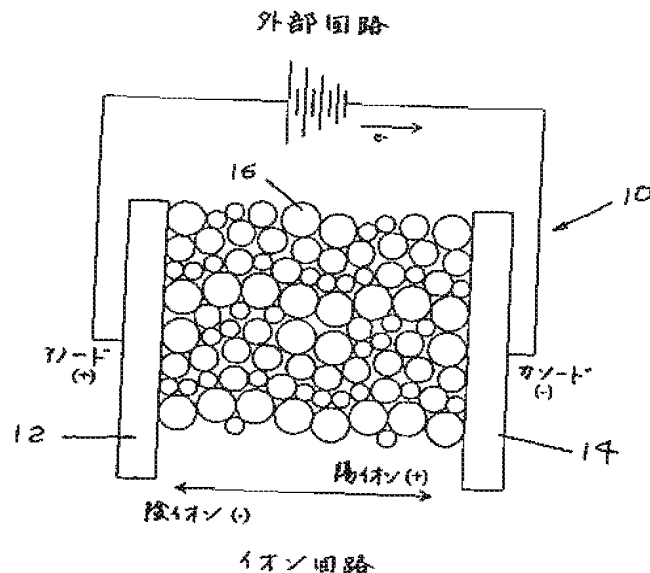
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機及び有機種の制御酸化又は還元のための電解法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 特に希薄水溶液中における、無機及び有機種を酸化または還元するための電解方法及び装置を提供することにある。

【構成】 電解リアクターは粒状イオン交換材料の充填床と接触するアノードとカソードを含み、該材料により電解質中の移動部位の数が無数となり、それぞれアノードまたはカソードに向かう酸化または還元されるイオン種の移動度が大きく増加されるようになっている。上記イオン交換材料は酸化のためには陽イオン性で、還元のためには陰イオン性であり、特別な状況のためにはそれら両方を組み合わせたものとなる。イオン交換材料は、処理される種を酸化または還元するためのリアクターの容量を大きく増加させるために、移動部位の一部が微小アノードまたはカソードとして作用する半導体接合に変換される様に処理されるのが好ましい。この電解方法及び装置のための具体例としての適用は、希薄溶液中でのハロゲン化物のハラス酸への変換にある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード、カソード及び該アノードとカソードの間に充填された粒状イオン交換材料からなる床を含み、該イオン交換材料は上記アノードとカソードの両方に物理的に接触している充填床電解リアクター。

【請求項2】 上記粒状イオン交換材料は陽イオン交換材料または陰イオン交換材料である請求項1記載の充填床電解リアクター。

【請求項3】 上記粒状イオン交換材料は陰イオン及び陽イオン交換材料の混合物である請求項1記載の充填床電解リアクター。

【請求項4】 上記粒状イオン交換材料からなる床は、イオン交換材料を含む少なくとも2つのチャンバを備え、該チャンバはイオン交換膜によって分離され、上記チャンバのおおのこの粒状イオン交換材料はアノードとカソードの少なくとも1つに接触している請求項1記載の充填床電解リアクター。

【請求項5】 総イオン交換部位の一部が、水溶液中の直流電位の影響下でフリーラジカルを形成させるのに十分な該イオン交換部位に不変的に対イオンを結合させることにより、半導体接合に変換されている粒状イオン交換材料。

【請求項6】 上記材料は陽イオン交換材料であり、形成されるフリーラジカルはヒドロキシルである請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項7】 上記粒状イオン交換材料が、強酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋陽イオン交換樹脂、弱酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋陽イオン交換樹脂、イミノ二酢酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋キレート選択陽イオン交換樹脂、強酸パーフルオロスルホン化陽イオン交換樹脂および自然に生じる陽イオン交換体から成る群から選択される請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項8】 上記イオン交換材料は陽イオン交換材料であり、上記半導体接合は該陽イオン交換材料に不変的に結合された多価金属陽イオンにより形成される請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項9】 上記多価金属陽イオンは電気触媒である請求項8記載の粒状イオン交換材料。

【請求項10】 上記材料は陰イオン交換材料であり、形成されるフリーラジカルは水素である請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項11】 上記イオン交換材料は、強塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋I型陰イオン交換体、弱塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋陰イオン交換体、強塩基/弱塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋II型陰イオン交換体、強塩基/弱塩基アクリル陰イオン交換体、強塩基パーフルオロアミノ化陰イオン交換体および自然に生じる陰イオン交換体から成る群から選択される請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項12】 上記イオン交換材料は陰イオン交換材料であり、上記半導体接合は該陰イオン交換材料に不変的に結合された多価陰イオンにより形成される請求項5記載の粒状イオン交換材料。

【請求項13】 上記粒状イオン交換材料は、該イオン交換材料の一部に不変的に結合された対イオンにより形成される活性半導体接合を有する請求項1記載の充填床電解リアクター。

【請求項14】 上記粒状イオン交換材料は改質された陽イオン交換樹脂である請求項13記載の電解リアクター。

【請求項15】 上記イオン交換材料は陽イオン交換材料であり、上記半導体接合は該陽イオン交換材料に不変的に結合された多価金属陽イオンにより形成される請求項13記載の電解リアクター。

【請求項16】 上記イオン交換材料は陰イオン交換材料であり、上記半導体接合は該陰イオン交換材料に不変的に結合された多価陰イオンにより形成される請求項13記載の電解リアクター。

【請求項17】 上記粒状イオン交換材料からなる床は、イオン交換材料を含む少なくとも2つのチャンバを備え、該チャンバはイオン交換膜によって分離され、上記チャンバのおおのこの粒状イオン交換材料はアノードとカソードの少なくとも1つに接触しており、上記チャンバの少なくとも1つは、その上に半導体接合を有する上記イオン交換材料を含む請求項13記載の電解リアクター。

【請求項18】 上記床は、その上に設けられた半導体接合を有するイオン交換材料を含む少なくとも2つのチャンバを備えた請求項17記載の電解リアクター。

【請求項19】 希薄水溶液中の種を酸化するための電解方法であって、該方法が、酸化される上記種を含む供給水溶液を、アノードとカソードの間に挿入された粒状の改質陽イオン交換材料の単一床に通す工程を含み、改質陽イオン交換材料の該床が上記アノードとカソードの両方に接触しており、更に、アノード及びカソード間に直流を適用する工程と、上記供給水溶液を上記床に、上記種の少なくとも一部が上記改質陽イオン交換材料により酸化される時間の間、接触させ、上記水溶液が酸化型の種を含むようにする工程と、上記の酸化された種を含む水溶液を回収する工程とを含む電解方法。

【請求項20】 上記酸化される種は有機種または無機種である請求項19記載の電解方法。

【請求項21】 酸化される上記無機種はハロゲン化物である請求項20記載の無機種を酸化するための電解方法。

【請求項22】 上記供給水溶液中の上記ハロゲン化物の濃度は1500mg/l以下である請求項21記載の

方法。

【請求項 23】 上記改質陽イオン交換材料は、該陽イオン交換材料に不変的に結合された陽イオン種により形成される活性半導体接合を有する請求項 19 記載の方法。

【請求項 24】 上記半導体接合は上記陽イオン交換材料に不変的に結合された多価金属陽イオンにより形成される請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】 上記供給水溶液を上記床に通す工程は該供給水溶液を少なくとも 2 つのチャンバに通すことを含み、該チャンバのそれぞれが上記アノードとカソードに接触した粒状改質陽イオン交換材料を含み、該チャンバは互いに陽イオン交換膜により分離されている請求項 19 記載の方法。

【請求項 26】 飲料水供給所、配水所、冷却塔及び水泳プールにおいて大量使用される希薄水溶液の現場ハロゲン処理のための方法であって、該方法が、ハロゲン化合物を上記水溶液の少なくとも一部に添加する工程と、上記ハロゲン化合物を含む上記水溶液の上記少なくとも一部を、アノード及びカソード間に直流が適用される電解リアクターのアノードとカソード間に挿入された粒状改質陽イオン交換材料の単一床と、該改質陽イオン交換材料中にフリーラジカルが形成され、上記ハロゲン化合物の少なくとも一部が上記改質陽イオン交換材料によりハラス酸に酸化される時間の間、接触させる工程とを含み、その後ハラス酸が上記希薄水溶液中の望ましくない汚染物を酸化する方法。

【請求項 27】 上記電解リアクターを上記希薄水溶液の処理のために好都合な現場位置に配置する請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】 上記ハラス酸により上記希薄水溶液中で酸化される望ましくない汚染物は無機及び有機汚染物を含む請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】 上記改質陽イオン交換材料は該陽イオン交換材料に不変的に結合された陽イオン種により形成される活性半導体接合を有する請求項 26 記載の方法。

【請求項 30】 上記処理される希薄水溶液は市の飲料給水である請求項 26 記載の方法。

【請求項 31】 飲料給水所、配水所、冷却塔及び水泳プールにおいて大量使用される希薄水溶液の現場ハロゲン処理のためのシステムであって、該システムが、上記水溶液の少なくとも一部を通常の流れから、近くの電解リアクターのアノードとカソード間に介在させた、それらと直接接触する粒状の改質陽イオン交換材料の単一の床まで移送させる手段と、アノード及びカソード間に直流電流を適用する電気的手段と、上記移送される水溶液を上記床に接触させ、該水溶液中のハロゲン化合物の少なくとも一部を上記改質陽イオン

交換材料によりハラス酸にまで酸化するための手段と、上記移送させた水溶液をその通常の流れにまでもどし、上記処理される希薄水溶液中の望ましくない汚染物を酸化させ、または微生物汚染を制御するための手段とを含むシステム。

【請求項 32】 上記改質陽イオン交換材料は該陽イオン交換材料に不変的に結合された陽イオン種により形成される活性半導体接合を有する請求項 31 記載のシステム。

【請求項 33】 希薄水溶液中の種を酸化するための電解方法であって、該方法が、酸化される上記種を含む供給水溶液を、アノードとカソードの間に挿入された粒状の改質陽イオン交換材料の単一床に通す工程を含み、そこでは改質陽イオン交換材料の該床が上記アノードには直接接触し、陽イオン交換膜により上記カソードからは分離されており、更に、アノード及びカソード間に直流を適用する工程と、上記供給水溶液を上記床に、上記種の少なくとも一部が上記改質陽イオン交換材料により酸化される時間の間、接触させ、上記水溶液が酸化型の種を含むようにする工程と、上記の酸化された種を含む水溶液を回収する工程とを含む電解方法。

【請求項 34】 希薄水溶液中の種を還元するための電解方法であって、該方法が、還元される上記種を含む供給水溶液を、アノードとカソードの間に介在させた粒状の改質陰イオン交換材料の単一床に通す工程を含み、そこでは改質陰イオン交換材料の該床が上記アノード及びカソードの両方に接触しており、更に、アノード及びカソード間に直流を適用する工程と、上記供給水溶液を上記床に、上記種の少なくとも一部が上記改質陰イオン交換材料により還元される時間の間、接触させ、上記水溶液が還元型の種を含むようにする工程と、上記の還元された種を含む水溶液を回収する工程とを含む電解方法。

【請求項 35】 上記還元される種は有機種または無機種である請求項 34 記載の電解方法。

【請求項 36】 上記還元される無機種はハレートである請求項 35 記載の電解方法。

【請求項 37】 上記改質陰イオン交換材料は、該陰イオン交換材料に不変的に結合された陰イオン種により形成される活性半導体接合を有する請求項 34 記載の方法。

【請求項 38】 上記半導体接合は上記陰イオン交換材料に不変的に結合された多価陰イオンにより形成される請求項 37 記載の方法。

【請求項 39】 上記供給水溶液を上記床に通す工程は、該供給水溶液を少なくとも 2 つのチャンバに通すこ

とを含み、該チャンバのそれぞれが上記アノードとカソードに接触した粒状改質陰イオン交換材料を含み、該チャンバは互いに陰イオン交換膜により分離されている請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 4 0】 希薄水溶液中の種を還元するための電解方法であって、該方法が、還元される上記種を含む供給水溶液を、アノードとカソードの間に介在させた粒状の改質陰イオン交換材料の単一床に通す工程を含み、そこでは改質陰イオン交換材料の該床が上記カソードには直接接触し、陰イオン交換膜により上記アノードからは分離されており、更に、アノード及びカソード間に直流を適用する工程と、上記供給水溶液を上記床に、上記種の少なくとも一部が上記改質陰イオン交換材料により還元される時間の間、接触させ、上記水溶液が還元型の種を含むようにする工程と、上記の還元された種を含む水溶液を回収する工程とを含む電解方法。

【請求項 4 1】 電解により水を分解しフリーラジカルを発生させるための方法であって、該方法が、アノードとカソードの間に挿入され、それらに接触させた粒状イオン交換材料の床に水を通す工程を含み、該イオン交換材料がそのイオン交換材料に不変的に結合された対イオンにより形成される活性半導体接合を有し、更に、アノード及びカソード間に直流を適用する工程と、上記水を上記床に、フリーラジカルを発生させるのに十分な時間、接触させる工程と、フリーラジカル反応の反応生成物を含む水を回収する工程とを含む方法。

【請求項 4 2】 イオン交換材料は陽イオン交換材料であり、フリーラジカルヒドロキシルが形成される請求項 4 1 記載の方法。

【請求項 4 3】 イオン交換材料は陰イオン交換材料であり、フリーラジカル水素が形成される請求項 4 1 記載の方法。

【請求項 4 4】 水溶液の流れの処理のための粒状イオン交換材料を含み、該材料の総イオン交換部位の一部が半導体接合に変換されており、更に上記半導体接合により上記材料を電解再生するための、該材料中に埋め込まれた電極を用いた電解回路を含む自己再生可能なイオン交換体。

【請求項 4 5】 水溶液の流れを粒状イオン交換材料に通し該材料からのイオンを該流れの中のイオンと交換する工程を含み、該材料の総イオン交換部位の一部が半導体接合に変換されており、更に、上記材料中に埋め込まれた電極を用い、上記半導体接合によりイオン交換材料を電解再生する工程を含むイオン交換のための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、所望の酸化または還元種をえるために、種を直接充填床イオン交換電解リアクターに通すことによる無機及び有機種の酸化または還元に関する。

【0002】

【従来の技術】希薄水溶液中の無機及び有機種を電解により酸化することは、これらの種がこのような水溶液中では酸化が起きるアノード部位に到達するほど移動しないため、ほとんど不可能であることが知られている。この技術の例は対応するハロゲン化物塩の希薄溶液からハラス(halous)酸を生成することであるが、この例に限られない。このようなハラス酸は特に酸化剤として有効である。希薄ハロゲン化物塩を電気分解して個々のハラス酸溶液を生成することは、酸化効果がほとんどないハレートなどの他の十分酸化された種の生成なしでは困難である。この問題を解決するために、ハレートイオン副反応が起きるのを防止する貴金属触媒を用いた多くのアノード系が開発されている。最も最近の寸法的に安定したアノードを用いても、電気分解される水溶液中のハロゲン化物濃度が1500mg/リットルを超えないと副反応が支配的になる。このような高濃度では、ハラスイオンに変換することができるハロゲン化物は少量パーセントである。

【0003】しかしながら、実際には、ハロゲン化物塩濃度は5000mg/リットルと250,000mg/リットルの間に維持され、少量パーセントのハロゲン化物が直接ハラス溶液に変換される。これらの高い塩濃度では、所望でないハレート(halate)イオンを形成する副反応は十分減少されるか除去される。しかしながら、高濃度の残りの塩が更に問題となる。1500mg/リットル以上の濃度のハロゲン化物イオンは、水の配送、冷却塔、及びプールなどの水の配管システム及び他の水溶液処理装置で見られる様々なバイメタル接合の腐食を引き起こす。このように、電気分解は、変換率が小さく、残りの塩が配管システムに対し有害であるので、ハラス酸を生成するには道理の合った方法であると証明されていない。

【0004】このため、これらの水溶液系における微生物汚染を制御するために、高濃度の危険の可能性のあるハラス溶液が希薄な水の流れに添加され、望ましくない微生物を制御または破壊するために必要なハラス酸の十分な濃度を維持している。これらの微生物は飲料水中のシュードモナス及び大腸菌ほど簡単なものであり得る。また、冷却塔で見られる、レジュネラなどのグラム陽性生物やウィルスでもあり得る。これらのハラス酸化剤の濃度はこれらの系では、試薬を添加することにより制御され、一定の酸化剤のレベルが維持され、酸化により目的生物を殺したり、成長を起こす細胞メカニズムを壊すのにコロニーや大きな生体に浸透するのに十分な濃

度とされる。得られる溶液の活性または効率に、接触時間、濃度及びpHが影響する。

【0005】この系で使用されるハラス酸のほとんどが、輸送中にハラス酸が自動分解してその塩に戻らないように、ハロゲン化物の形で使用といってもいい程度で積み込まれる。そのため、これらの溶液のほとんどが、使用者が使用する際に活性であるように溶液の非常に高いpHを実現するために、過剰の苛性剤とともに積み込まれる。使用者はハロゲン化物溶液のpHをハラス酸が形成され、溶液が活性になる点まで低くする処理水の緩衝能力を信頼する。添加により所望のハラス酸濃度を生成するのに処理溶液が適当な酸性度を有しなければ、高すぎても低すぎても、ハラス酸の活性化レベル及び有効な半生を維持するために、酸あるいは苛性剤が添加されなければならない。

【0006】自然において得られる水はすべて、様々なレベルの塩、固体イオン、アルカリ度、pHを有し、消費したり、商業的及び工業的に更に使用するのに適していない。そのため、飲用に適したものにしたり、更に使用するためには、濾過や塩素化などの機械的及び化学的な処理が施されなければならない。実際、公共飲料水法及び世界保健団体により、飲料水は500mg/リットル以下の固体溶解物を含むことが求められている。先に述べた通り、現在の技術では、1500mg/リットル以下の溶解塩を含む水を電気分解して次亜塩素酸などのハラス酸を形成することはできない。そのため、飲料水は塩濃度が低い場合直接電気分解することができない。水を容易に電解するためには、塩を添加しなければならないが、それでは水は飲用に適さなくなる。

【0007】市、工業及び商業水システムの自動配水は主な事業であり、大量のハロゲン溶液の積み込みを必要とする。合衆国及びカナダだけで、2000万トンを超えるハロゲン溶液が年間で積み込まれることが示されている。

【0008】処理される溶液が高すぎるレベルの酸化物質または酸素を含む場合に、不利な問題が生じたとき、化学的な還元剤が過剰に添加され、酸化問題を十分な処理状態を示すレベルまで減少させる。これらの還元剤は塩素などの強い酸化剤に対しては炭素という簡単なものでよく、あるいは正確な投与量で積み込み、取り扱い、分配することが危険であるヒドラジンなどの強い還元剤となりうる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の電解システムの問題は希薄塩溶液の導電率が低く、反応種が酸化または還元反応の起きるアノードまたはカソード上の適当な部位に到達するには移動量が低くなることである。反応種の酸化または還元は、水分子がそれぞれ、カソードまたはアノードで分解することにより生じる、フリーラジカルヒドロキシルまたはフリーラジカル水素が反応種

と接触すると起きる。この中で使用されているように、"フリーラジカルヒドロキシル"という用語は、この電解イオンのために当技術において使用される、以前に使用されていた"発生期酸素"、"分子酸素"及び"一重項酸素"などの他の用語と類義語である。同様に、"フリーラジカル水素"は当技術において使用される、"発生期水素"及び"一重項水素"などの他の用語と類義語である。

【0010】アノードまたはカソードに対するハロゲン化物塩などの反応イオン種の欠乏は分極として当技術において知られた現象である。その結果、フリーラジカルヒドロキシルまたはフリーラジカル水素が過剰に生成され、反応イオン種を使用できないハレート溶液に酸化または還元し続ける。他の希薄塩溶液と同様に、希薄ハロゲン化物溶液の電解変換に関連する他の重要な問題は、アノードまたはカソードの表面積が制限され、酸化または還元される種とフリーラジカルヒドロキシルまたはフリーラジカル水素間の親密な接触が生じないという事実から生じる。このため、酸化または還元される種の変換が非常に低くなる。従来の電解法で存在するこれらの2つの主な問題は今日まで解決されていない。

【0011】塩化物をハラス酸に酸化するために、様々なメカニズムが混合のために試され、多孔質及び充填床電極が試されているが、今日まで成功していない。実際、電解産業では、水が分解され、酸化が起きる所望の半導体接合を形成するために、チタン及びその類似体の基板に接着された貴金属酸化物に頼ってきた。多孔質電極は大きい電極表面積の問題を解決する手助けとなるが、希薄溶液中のイオン移動度の問題点は解決しない。

【0012】多くの異なる目的のために、樹脂及び/または膜を結合させて使用した多くの電気化学法が知られている。そのなかには、空及び充填・セル電気透析の両方による水の電気脱塩、電気化学装置内での樹脂上への稀薄溶液から可溶金属の電気透析濃縮及び膜塩素アルカリセル中の濃縮食塩水からの塩素の生成が含まれる。例えば、合衆国特許No. 4299675及び4356068では、固定電解質としてイオン選択膜が使用され、電極がその膜に結合され、イオン抵抗が減少される。合衆国特許No. 4369103号及び4636286号も興味深い。しかしながら、1500mg/リットル以下の塩濃度を有する稀薄溶液中の反応種を電解により、効果的に、酸化または還元する従来技術システムはない。特に、希薄ハロゲン化物溶液をハラス溶液に酸化する場合にそうである。したがって、この発明は上記従来技術の問題点を解消することができる以下に記載する方法および装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明はアノード、カソード及びアノードとカソード間に備えられた粒状イオン交換材料を含む充填床電解リアクターに関するもの

で、粒状イオン交換材料はアノードとカソード間にそれらと接触して密に充填され、無数の移動部位を有する固定電解質として作用し、粒状イオン交換材料及びその移動部位は反応イオン種を含む希薄溶液を用いた場合電極間のイオン移動を容易にすることを見い出して完成されたものである。

【0014】この発明は、別の好ましい観点では、イオン交換材料を処理し、電解リアクターが、粒状イオン交換材料の充填床中に組み込まれた多くの“半導体接合”を有するようにすると、これは対イオンのイオン特性に応じてアノードまたはカソードとして機能し、電解反応では電気的触媒として作用することを見い出して完成したものである。この半導体接合は逆に荷電されたイオン種（対イオン）を不変的に充填床の粒状イオン交換材料に付着させ、イオン交換材料の交換部位の一部、好ましくは少量部を占めるようにすることにより形成される。したがって、イオン交換材料の活性部位にこのような対イオンを付着させ、半導体接合が形成される。

【0015】この発明は更に、所望の無機及び有機種を酸化または還元する充填床電解リアクターを使用し、従来は不可能であった希薄溶液中でハロゲン化物イオンをハラス状態に酸化することを含む方法に関する。この発明の方法はまた、費用の面、実面及び有効面で従来技術の問題点を克服することができる。

【0016】そのため、この発明では酸化または還元される反応イオン種の、それぞれ、アノードまたはカソードへの移動度が、特に希薄溶液中で、大きく増加される改良電解リアクターを提供することができ、

【0017】また、この発明では、特に希薄水溶液中で、無機または有機種の電解酸化または還元の効率を改善するための方法及び装置を提供することができる。

【0018】更に、この発明では、アノード及びカソードから離れた位置に、酸化または還元が起きうる広いアノードまたはカソード部位として作用する半導体接合を有する電解リアクターを提供することができる。

【0019】更にまた、この発明は、希薄溶液中の無機及び有機種を酸化及び還元するための改善された電解方法を提供することができる。

【0020】更に、この発明の、非常に重要な特徴は、希薄水溶液中の微生物汚染を制御するために、塩化物塩からハラス酸を生成する、使用者の側で使用するのことができる電解リアクターを提供することができ、その結果、初めて、ハロゲン化物塩をハラス酸に直接電解変換することを、市の飲料給水、水の配管及び冷却塔を含む商業及び工業使用、プールに対し使用されるような希薄水溶液に対し適用することが可能となる。

【0021】

【実施例】これらは後述される他の目的及び利点と共に、以下の実施例において詳細に説明される。実施例においては、全体を通して同部材は同一番号で示されてい

る。図1について説明する。この図には、本発明の基本的な充填床電解リアクター10の断面図が示してある。電解リアクター10はアノード12、カソード14及びそれらの間に配置された粒状イオン交換材料16の充填床を含む。アノード及びカソードは従来通り、直流(DC)電源に接続されている。図に示されるように、充填イオン交換材料の間を通過して、アニオンはイオン回路のアノードに向かって移動し、カチオンはカソードに向かって移動する。一方、電子は従来のように、アノードからカソードまでの外部回路を移動する。

【0022】同じ数字が使用されている図2に示される実施例では、カソード14は円筒管の形をとっており、アノード12は実質的にはカソード14の中心軸に沿って延びている。粒状イオン交換材料16はアノード12とカソード14の間の環状空間に充填される。この発明の充填床電解リアクターの他の実施例を図2に示す。この実施例では、電解リアクター20はアノード22とカソード24を含み、これらは棒、板などの形をしている。粒状イオン交換材料26はイオン交換膜28で分離された2つのチャンバ、アノードチャンバ30とカソードチャンバ32、に分けられる。

【0023】図1、2及び3において図示されたアノード、カソード及び充填床の配置は現在のところ好ましいものであるが、この発明によれば、電解リアクター内で粒状イオン交換材料がアノードとカソードの間に充填された配置ならばどのような配置でも使用することができる。この発明の他の実施例はガス及び溶液の混合を制御するためにアノード液及びカソード液の区画を分離すること、及び他の酸化、還元または置換反応に影響を及ぼすアノードとカソードの間に配置されたイオン交換膜または隔膜により分離されたいくつかの充填床チャンバを備えることを含むが、これに限るものではない。例えば、電解リアクター20が酸化、または還元のために使用された例では、図2に示されるようなイオン交換膜は、床を分割するよりも、電極の1つをイオン交換材料から分離することができる。

【0024】ここで使用されているように、“粒状イオン交換材料”という用語はイオン交換材料の粒剤、ビードまたはグレンを含む。粒状イオン交換材料は酸化交換体、すなわち陽イオン交換樹脂、または還元交換体、すなわち陰イオン交換樹脂とすることができる。この発明に適したイオン交換材料の例としては、強酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋カチオン交換体、弱酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋カチオン交換樹脂、イミノニ酢酸ポリスチレンジビニルベンゼン架橋キレート選択陽イオン交換体、強塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋Ⅰ型アニオン交換体、弱塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋Ⅰ型アニオン交換体、強塩基／弱塩基ポリスチレンジビニルベンゼン架橋Ⅱ型アニオン交換体、強塩基／弱塩基アクリルアニオン交換体、強酸パーフルオロス

ルホン化陽イオン交換体、強塩基パーフルオロアミノ陰イオン交換体、ある粘土などの自然に生じる陰イオン交換体、マンガン生砂などの自然に生じる陽イオン交換体が挙げられる。イオン交換体材料の前述のリストはこの発明において有効なイオン交換材料の適当な型を説明したものにすぎず、この発明を制限しようとするものではない。更に、アニオン及びカチオン交換粒子の混合物もまた、特別な結果を達成するために、一定の状況の下では使用することができる。

【0025】市販されており、この発明において有効な典型的なイオン交換樹脂は、Rohm and Haas社により販売されているIR120、Sybron化学会社により販売されているC267、Resin Tech社により販売されているCG68、スルホン化交換部位を有する合成強酸陽イオン交換樹脂の典型；Rohm and Haas社により販売されているIR84、カルボン酸部位を有する合成弱酸交換樹脂の典型；Rohm and Haas社により販売されているIRC718及びC467、金属イオンを選択基剤上にトラップするために使用される合成陽イオン樹脂の典型；マンガン生砂、自然に生じる陽イオン交換体の典型；Rohm and Haas社により販売されているIRA410、Sybron化学会社により販売されているASB2、Resin Tech社により販売されているSGG2、交換部位として第四アンモニウム基を有する合成混合塩基陰イオン交換樹脂の典型；Rohm and Haas社により販売されているIRA94、第三アミン交換部位を特徴とする合成弱塩基交換樹脂の典型である。

【0026】アノード及びカソードは電解リアクターの使用目的に基づき、適当な材料で製造することができる。例えば、ハロゲン化物溶液からハラス酸を生成するためには、アノードはチタン金属または酸化チタンセラミックに基づくルテニウム及び／またはイリジウムなどの従来の材料で製造することができ、カソードはステンレス鋼または銅とすることができる。適当なアノード及びカソード材料は当業者には知られており、特別なアノードまたはカソードの選択はこの分野でよく知られている技術内で考慮される。

【0027】この発明の好ましい型では、イオン交換ビードなどの粒状イオン交換材料は電極間に充填され、ビードは電極と、及び互いに十分接触することができる。それから、イオン交換材料のイオン部位は溶液中の移動イオンに対する移動部位として作用し、このため、アノード及びカソード間のDC電界の影響下でそれらの移動度が大きく増加する。この理論的な説明に拘束されるつもりはないが、イオン交換材料のイオン部位は、ビード対ビードの接触が、カチオンあるいはアニオン様であろうと、電極間でイオン回路を形成する、同じ性質を有するイオン交換材料の連続的なイオン接続が存するイオン

交換膜と同様であるので、移動部位として作用する。移動される移動イオンはそこに残る同じに荷電されたイオンを置換する、逆に荷電されたイオン交換材料上を移動すると考えられている。実際、この充填イオン交換材料は、電極間の溶液の導電率を人工的に上昇させ、イオンがそれぞれ逆に荷電された電極に移動するのを容易にする固定電解質として作用する。イオン交換膜とイオン交換材料の充填床の間の差異は処理される溶液は充填床中のイオン交換材料間を自由に流れることができ、一方、溶液はイオン交換膜を通して自由に移動することは制限されることである。

【0028】この発明の他の、しかしながら好ましい型では、イオン交換材料の床が特別に処理される。特に、現在発見されたことは、イオン交換ビード、あるいは他のイオン交換材料、内のイオン部位は不変的に移動できない対イオンと交換されるとき、水分子を分解する半導体接合が形成される。このため、そのように処理されると、これらの半導体接合部位が、アノード及びカソードから離れた位置で、酸化または還元反応がリアクターで起きることができ延長されたアノードまたはカソード部位として作用することが見いだされたことは驚くべきである。

【0029】選択されたわずかに可溶な多価イオンが、その部位を占めている可溶イオンを置換する逆の電荷のイオン交換体を通過する際に、移動できないイオンの交換を起こすことができる。それらは、周囲の溶液より可溶な種に還元または酸化した時にのみ、移動させ、または置換させることができる。例えば、Rohm and Haas社により販売されているIR120などの陽イオン交換樹脂は、多くの固定アニオン部位を有し、アニオン部位の一部に $\text{Fe}^{3+}$ や $\text{Pt}^{4+}$ などの多価イオンを付着させることができる。多価イオンは移動することができず、そのため、不変的な半導体接合を形成する。以下はそのような半導体接合の1つの例である：



Rは陽イオン交換樹脂の有機部分を示し、スルホン酸基はそのアニオン部位を示す。スルホン酸基は負電荷1つを有するので、+4状態の白金は4つの $\text{SO}_3^{-}$ 部位と結びつき、イオンの、酸化金属として4つのスルホン酸基に結合することになる。そのように結合するので、 $\text{Pt}^{4+}$ イオンは灰化以外ではそれらの部位から再除去できない。

【0030】このカチオン $\text{Pt}^{4+}$ 半導体接合は、半導体接合が水溶液の水分子を分解できる、カチオン選択膜がアニオン選択膜に結合された二極イオン交換膜と同様の作用をする。しかしながら、半導体接合は二極接合がするようにヒドロキシルイオン( $\text{OH}^-$ )を形成しないが、アノードと同様にフリーラジカルヒドロキシル( $\text{OH}^\bullet$ )を形成する。このため、これらの半導体接合のそれぞれ1つが小アノードとして作用し、それらと接触し

た溶液中の有効なハロゲン化物、硫酸または他のアニオンを酸化する。一方、多価イオンと結合していない部位は前述したように溶液中の移動イオンに対する移動部位として作用する。更に、これらの半導体接合はアノード性なので、酸化される部位にアニオンを引きつける正電荷を運ぶ。不変的にアニオンを付着させたアニオン樹脂では、反応が還元反応になる以外は反対のことが起きる。この状態では、アニオン半導体接合は酸素を還元して水にまですることができる。

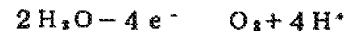
【0031】対イオンを不変的にその活性イオン部位に付着させた陽イオン交換体はフリーラジカルヒドロキシルの生成に有効な半導体接合を提供し、このため、溶液を酸化溶液とする。同様に、対イオンを不変的にその活性イオン部位に付着させた陰イオン交換体はフリーラジカル水素の生成に有効な半導体接合を提供し、このため、溶液を還元溶液とする。スルホン酸アニオン部位にイオンの結合させたP14の上述の例では、半導体接合は金属スルホン基内に生じ、水の分解またはフリーラジカルヒドロキシル及び水素イオンの発生を起こすことができる。フリーラジカルが酸化されるある種の位置を確認しなければ、電子を与える外部回路を有しないので、分解してヒドロキシルイオンに戻る。このフリーラジカルヒドロキシルの生成とその分解は非常に迅速で、1/10000秒以下の半生しか有しないと考えられる。

【0032】このように、これらの半導体接合は、アノード及びカソード自体以外に、フリーラジカルヒドロキシルまたはフリーラジカル水素の発生のための付加的な部位として作用する。これらの接合により、電解反応が起きる部位の数が大幅に増加する。同時に、これらの接合は酸化または還元される種を、逆に荷電されているため、引きつける。このように、半導体接合はフリーラジカルを生成する部位を増加させるだけでなく、種が反応部位に到達するのに要する時間を減少させるように作用する。

【0033】半導体接合での水分解反応を別の観点から見ると、接合で酸化されるまたは酸化されうるものがないものなれば、水素イオン(H<sup>+</sup>)及びヒドロキシルイオン(OH<sup>-</sup>)が形成される。水素イオンは平衡に対し過剰にあり、半導体接合により占められていない移動部位上に位置する移動カチオンをイオンの置換することができる。水分解反応が進むにつれ、より多くの移動カチオンが置換され、移動部位のほとんどが水素型に変換される。逆の反応がアニオン樹脂上で起き、そこでは、半導体接合が還元の性質を有し、過剰のヒドロキシルイオンは隣接した移動部位上に位置する移動アニオンを置換することができる。置換反応の結果、内部で生成される薬品によりイオン交換材料が“再生成”される。水の分解からの反応は以下の通りである。

【数1】

アノード反応



カソード反応



このため、イオン交換材料は、直流電界中で電極間またはイオン選択膜間に配置することができ、内部で発生した水素及びヒドロキシルイオンにより適所でそれらの材料を再生成することができた。これらの材料はカチオン及びアニオン交換材料の混合物中、またはカチオン材料及びアニオン材料の別々の層で配置することができる。このような材料の配置は混合床イオン交換システム及び分離床イオン交換システムと類似している。

【0034】pHはイオン交換材料上に装てんされた半導体接合の数及びその同じ充填床イオン交換材料に適用されるアンペア数を変化させることにより制御することができることも見いだされた。非充填リアクターは、イオン交換材料を含まず、そのため、半導体接合で生成される過剰の水素イオンを利用することができないので、pHに影響しない。言い換えれば、非充填リアクターは、等量のヒドロキシルおよび水素イオンが形成されるので、pH対電流に影響しない。この現象は前述の置換/再生成反応と全く類似している。

【0035】対照的に、本発明によれば、イオン交換体が金属イオンで多量に装てんされ、多くの半導体接合が形成されると、移動部位の数が酸化されるイオンの置換及び移動の両方に対し制限される。この結果、溶液はpHが低く、高い酸化還元電位を有するものとなる。半導体接合に対する移動部位の比は最適化して使用することができ、生成される溶液を制御する。例えば、安定したヨウ素溶液は高いpHの高濃度次亜ヨウ素酸を用いて形成することができる。結果として、得られる溶液の酸化還元電位は溶液を直接、比直流電流(DC)がかけられるアノード及びカソードに結合されたカチオン材料の充填床に通すことにより制御することができる。

【0036】酸化物に対する半導体接合を形成するための典型的に適した方法は以下の通りである。適した陽イオン樹脂及び金属がカチオン型で存在している可溶性の多価金属塩溶液を選択する。多価金属の中には、第一鉄や第一スズなど、溶液中で還元状態で存在するものもあり、また、白金など、アニオン錯体として存在するものもある。当量で、選択した樹脂の化学量論的容量を計算し、その後、金属塩溶液をイオン交換樹脂を通して、捕らえられて、水素イオンかナトリウム、どちらでも可溶性となる、で完全に交換されるまで、循環させる。溶液中の多価金属塩の濃度に依存して、陽イオン樹脂に不変的に付着された多価金属イオンの置換量が、1%もの低さから、実質的に完全な装てん、すなわち95%以上まで変化することができる。更に装てんすることは、可

能であるが非常に困難である。陽イオン交換樹脂は酸化反応で使用されることになるので、多価金属イオンは、還元状態であれば、最も高い原子価または酸化状態まで変換される。最も高い原子価への変換のための簡単な手順は、空気または酸素の気泡を、不変的に対イオンを樹脂に付着させている樹脂床に通すことである。対イオンの装てんが計算される時には、できるだけ高い原子価を使用することが重要である。酸化が起き、電子が除去されるにつれ、容量または移動部位が使い尽くされるからである。

【0037】Rohm and Haas社製のIR120及びResin Tech社製のCG58などの強酸陽イオン交換体を使用した実験から、第二鉄( $Fe^{+3}$ )状態の鉄及び第二白金( $Pt^{+4}$ )状態の白金を用いて形成された様々なレベルの不変半導体接合を用いると、ハロゲン化物の変換が少量の(約2%) $Fe^{+3}$ 対イオン装てんから改質され、性能は約50%の装てんまで増加することが見いだされた。約50%以上では対イオン $Fe^{+3}$ の装てんは増加しても、変換は増加しないことが明らかとなった。しかしながら、半導体接合の移動部位に対する比率は結果的に得られる溶液のpHに影響した。言い換えれば、この結果的に得られるpHはハス酸の反応性に影響する。 $Fe^{+3}$ 対イオンとは対照的に、強酸陽イオン樹脂上に微量の白金対イオン $Pt^{+4}$ を装てんすると、ハロゲン化物の変換における性能が実質的に改善された。このため、多価貴金属は特異的な選択酸化をよりよく実行することができると現在考えられている。現在のところ、好ましい金属は下記の1つ以上の金属であり、別々にでも幾つか混合してでも使用できる；白金、ルテニウム、イリジウム、鉛、スズ及び鉄である。

【0038】そのため、適当な半導体接合材料、部位の比率、接触時間、及び混合を正確に選択すれば、酸化または還元される種の変換パーセントには制限がなくなり、100%の変換が達成できると考えられる。更に、陽イオン交換材料と陰イオン交換材料を結合させて使用し、特異的な結果を達成することもできる。更に、1つの型のイオン交換材料に結合させた対イオンの混合物を使用して、ある一定の反応の効率を改善することができる。例えば、陽イオン交換樹脂はルテニウムイオンにより形成されるいくつかの半導体接合と、イリジウムイオンにより形成される他の半導体接合を有することができる。

【0039】酸化または還元反応を最適化及び/または特殊化するために、酸化または還元される種を含む水溶液は様々な手段により前処理することが好ましい。使用できるが、この発明によれば必ずしも必要のない、前処理としては以下の通りである：透明度のための濾過；所望でない有機体の除去のための炭素濾過；水中に見られる一般的な塩の酸化または還元される種を形成する所望

の塩への特別なイオン交換；特異的な酸化または還元される種を形成するための脱イオンまたは他の高純度水への所望の種の添加。他の前処理も、酸化または還元される種、水溶液の作成、イオン交換材料及び半導体接合の性質、及び他の変数に応じて、当業者は考えることができる。

【0040】この発明の特異的な実施例を説明するにおいて、明確にするために、特殊用語に頼ることになる。しかしながら、この発明はそうのように選択された特殊語に限定するものではなく、また、説明する特異的な実施例に限定するものでもない。個々の特殊語は、同様の目的を達成するために同様に作用するすべての技術的に相当するものを含み、特異的な実施例はこの発明の広い技術的適用及び利用性を説明するものであり制限するものではないことが理解されるであろう。

【0041】半導体接合を形成するための粒状イオン交換材料の装てん

一様に対イオンを有するイオン交換樹脂を装てんするためには、イオン交換材料の床に対イオンを添加し、攪拌して個々の粒子が一様に対イオンに暴露される様にする必要がある。更に、どのイオン交換材料でもそのイオン交換部位の容量または数がバッチごとに広く変化する。例えば、Rohm and Haas社製の陽イオン交換樹脂であるIR120は1.8から2.0meg/リットル(ミリ当量/リットル)の容量を有する。同様に、Rohm and Haas社製の陰イオン交換樹脂であるIRA410は1.2から1.4meg/リットルの容量を有する。このため、移動部位の不変的に装てんされた半導体接合に対する比率を決定するためには、ポスト分析が必要である。

【0042】実施例1 - 鉄を用いた陽イオン交換材料上での半導体接合の形成

約15%の半導体接合に不変的に変換されたイオン交換部位と、約85%の移動部位として残っているイオン交換部位を有する強酸陽イオン樹脂の1リットルのバッチを以下のようにして準備する。水素型のRohm and Haas IR120 Plus 陽イオン樹脂、これは8%架橋ジビニルベンゼン スルホン酸 ポリスチレン強酸陽イオン交換体である、を1リットル、脱イオン水を3リットル、大きな攪拌リアクターに入れる。陽イオン樹脂/水混合物を攪拌しながら、1リットルの脱イオン水に14.4グラムの $FeSO_4$ を溶解した硫酸鉄溶液を、硫酸鉄溶液がすべて陽イオン樹脂上に交換されるまで、33.3ml/mlの割合で陽イオン樹脂/水混合物に添加する。攪拌は少なくとも1時間続け、確実にすべての鉄が陽イオン樹脂に捕らえられるようにする。陽イオン樹脂に捕らえられた鉄は $Fe^{+3}$ (第一鉄)の型である。次に、陽イオン樹脂上の第一鉄イオンを、酸素または空気の気泡を陽イオン樹脂/水混合物に少なくとも12時間通すことにより陽イオン樹脂を吸

気することにより  $\text{Fe}^{3+}$  (第二鉄) 型に変換する。残りの鉄溶液は 5 リットルの脱イオン水を樹脂中に通すことにより装てんした樹脂から洗い流す。得られた溶液のサンプルを取り、鉄に対して試験した。溶液中に鉄が残っていれば、交換された鉄の総当量数を決定するために、残った鉄の量を第一鉄溶の初めの鉄から引かなければならない。わかっている量の変換された陽イオン樹脂を、水酸化ナトリウムを用いて中性 pH まで滴定し、水素イオンで交換されたナトリウムイオンの当量数を測定し、陽イオン樹脂中に残っている移動部位または当量の数を決定する。残った移動当量と交換された鉄の総当量を合わせた数が陽イオン樹脂の総容量に等しい。陽イオン樹脂における総イオン交換部位に対する半導体部位のパーセントは以下のように計算される：

$$\frac{\text{meq Fe}^{3+}}{(\text{meq Fe}^{3+} + \text{meq Na}^+)} \times 100 = \% \text{半導体接合}$$

上記手順により、約 95% までの半導体接合の低量部または高量部を有する陽イオン樹脂は硫酸鉄溶液中の  $\text{FeSO}_4$  濃度を変化させることにより達成することができる。例えば、不変的に付着された  $\text{Fe}^{3+}$  イオンにより形成される約 1% の半導体接合を有する陽イオン樹脂を製造するためには、硫酸鉄溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 0.96 g の  $\text{FeSO}_4$  を含まなければならない。約 10% の半導体接合を有する陽イオン樹脂を製造するためには、硫酸鉄溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 9.6 g の  $\text{FeSO}_4$  を含まなければならない。約 50% の半導体接合を有する陽イオン樹脂を製造するためには、硫酸鉄溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 48.0 g の  $\text{FeSO}_4$  を含まなければならない。

【0043】実施例 2 - 白金を用いた陽イオン交換材料上での半導体接合の形成

1% 以下の半導体接合に不変的に変換されたイオン交換部位と、残りの移動部位として残っている交換部位を有する強酸陽イオン樹脂の 1 リットルのバッチを以下のようにして準備する。水素型の Rohm and Haas IR120 Plus 陽イオン樹脂を 1 リットル、脱イオン水を 3 リットル、大きな攪拌リアクターに入れる。陽イオン樹脂/水混合物を攪拌しながら、1 リットルの脱イオン水に 10% の塩化水素 (HCl) 中の 15.7 グラムの 10%  $\text{PtCl}_4$  溶液を溶解した塩化白金溶液を、塩化白金溶液がすべて陽イオン樹脂上に交換されるまで、33.3 ml/mln の割合で陽イオン樹脂/水混合物に添加する。攪拌は少なくとも 1 時間続け、確実にすべての白金が陽イオン樹脂に捕らえられるようにする。陽イオン樹脂に捕らえられた白金は  $\text{Pt}^{4+}$  の型である。過剰の HCl 溶液は 5 リットルの脱イオン水を樹脂中に通すことにより装てんした樹脂から洗い流す。得られた溶液のサンプルを取り、白金に対して試験した。溶液中に白金が残っていれば、交換された白金の総当量数を決定するために、残った白金の量を塩化白金

溶液中の初めの白金から引かなければならない。わかっている量の変換された陽イオン樹脂を、水酸化ナトリウムを用いて中性 pH まで滴定し、水素イオンで交換されたナトリウムイオンの当量数を測定し、陽イオン樹脂中に残っている移動部位または当量の数を決定する。残った移動当量と交換された白金の総当量を合わせた数が陽イオン樹脂の総容量に等しい。陽イオン樹脂における総イオン交換部位に対する半導体部位のパーセントは以下のように計算される：

$$\frac{\text{meq Pt}^{4+}}{(\text{meq Pt}^{4+} + \text{meq Na}^+)} \times 100 = \% \text{半導体接合}$$

上記手順により、約 95% までの半導体接合の低量部または高量部を有する陽イオン樹脂を製造するためには、塩化白金溶液中の  $\text{PtCl}_4$  濃度を比例させて変化させる。

【0044】実施例 3 - スルホン化ポリスチレンを用いた陰イオン交換材料上での半導体接合の形成

約 15% の半導体接合に不変的に変換されたイオン交換部位と、約 85% の移動部位として残っている交換部位を有する強塩基陰イオン樹脂の 1 リットルのバッチを以下のようにして準備する。ヒドロキシル型の Rohm and Haas IRA 410 陰イオン樹脂、これは 8% 架橋ジビニルベンゼン アミノ化 ポリスチレン型 (強塩基/弱塩基陰イオン交換体である、を 1 リットル、脱イオン水を 3 リットル、大きな攪拌リアクターに入れる。陰イオン樹脂/水混合物を攪拌しながら、1 リットルの脱イオン水に 17.5 グラムの National Starch and Chemical 社製の SPS 70、これは 70000 ダルトン (分子量) のスルホン化ポリスチレン (SPS)、を溶解した溶液を、SPS 溶液がすべて陰イオン樹脂上に交換されるまで、20 ml/mln の割合で陰イオン樹脂/水混合物に添加する。攪拌は少なくとも 1 時間続け、確実にすべての SPS 70 が陰イオン樹脂に捕らえられるようにする。次に、溶液のサンプルを取り、すべての SPS 70 に対して試験した。溶液中に SPS 70 が残っていれば、交換された SPS 70 の総当量数を決定するために、残った量を SPS 70 溶液中の初めの SPS 70 から引かなければならない。陰イオン樹脂は少なくとも 1 時間脱イオン水で洗浄される。わかっている量の、このように製造された陰イオン樹脂を、塩酸を用いて中性 pH まで滴定し、ヒドロキシルイオンで交換された塩化物イオンの当量数を測定し、陰イオン樹脂中に残っている移動部位または当量の数を決定する。残った移動当量と交換された SPS 70 の総当量を合わせた数が陰イオン樹脂の総容量に等しい。陰イオン樹脂における総イオン交換部位に対する半導体部位のパーセントは以下のように計算される：

$$\frac{\text{meq SPS 70}}{(\text{meq SPS 70} + \text{meq Cl}^-)} \times 100 = \% \text{半導体接合}$$

上記手順により、約 95% までの半導体接合の低量部または高量部を有する陰イオン樹脂を製造するためには、SPS 70 溶液中の SPS 70 濃度を比例させて変化させる。例えば、不変的に付着された SPS イオンにより形成される約 1% の半導体接合を有する陰イオン樹脂を製造するためには、SPS 70 溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 1.17 グラムの SPS 70 を含まなければならない。約 10% の半導体接合を有する陰イオン樹脂を製造するためには、SPS 70 溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 11.7 g の SPS 70 を含まなければならない。約 50% の半導体接合を有する陰イオン樹脂を製造するためには、SPS 70 溶液は 1 リットルの脱イオン水中に 58.3 g の SPS 70 を含まなければならない。上記手順は、樹脂のイオン交換部位の総数に基づき、約 95% までのパーセントの半導体接合を有する陽イオン及び陰イオン樹脂を製造するのに使用することができる。関連業者は、異なるグラム分子量及び原子価を有する異なる対イオンと異なるイオン交換材料に対し、上記手順を適用することができ、また、特別な陽イオンまたは陰イオン上に所望のパーセントの半導体接合を製造するために必要な対イオン溶液の適当な濃度を決定するのに必要な計算を容易に実行することができる。

#### 【0045】実施例 4 - 充填床電解リアクター

図 2 及び 11 に示される構造を有する充填床電解リアクターの 1 つの例を以下のように構成した。環状カソード 14 の内側の中心にアノード 12 を配置し、アノードとカソード間で決定される環状空間中を底から頂上まで液体が流れるようにした。アノード 12 は酸化イリジウムで被覆されたチタンの寸法的に安定したアノードであり、二片から成り、それぞれが長さ 12 インチ、幅 0.5 インチであった。構造はその間に中心の導電性ワイヤ 13 を有するエキスパンデッドメタルメッシュであった。アノードの表面積は約  $22.5 \text{ in}^2$  ( $145 \text{ cm}^2$ ) とした。カソード 14 はプラスチックのキャップ 34 及び 36 を有する管状 316 ステンレス鋼パイプとした。カソードは内径 1 インチ、長さ 12 インチとした。カソードの表面積は  $37.7 \text{ in}^2$  ( $243.2 \text{ cm}^2$ ) とした。粒状イオン交換樹脂をアノードとカソードの間の環状の空間に水と共に注いで、完全に空間を満たし、充填粒状イオン交換材料がアノード及びカソードと共にそれ自体にも接触するようにした。多孔質のポリプロピレンプラグ 36 及び 40 をカソードの頂上と底に備え、充填粒状イオン交換材料をカソードとアノードの間の環状空間内に保持した。適当なフィッティング 42 及び 46 に穴をあけ、継ネジをたててキャップ 34 及び 36 にはめ込み、電極ワイヤ 13 の延長及びセンタリングを可能とし、入り口及び出口フィッティング 46 及び 48 を備え流体の出入りを可能としている。

【0046】ハロゲン化物水溶液からのハイポハス酸の電解生成

以下の例は水溶液中のハロゲン化物種の制御酸化のための、本発明の電解方法を説明するものである。それぞれの実施例において、すべて、上述の実施例 4 で説明し、図 2 及び 11 で図示した電解リアクターを用いて、同じ組の条件で、試験をした。水はすべて  $77^\circ \text{F}$  の温度とし、溶液はすべてリアクターを通して上方に流れるようにした。ヨウ化カリウム (KI) 及び臭化ナトリウム (NaBr) の入り口濃度は  $100 \text{ mg/リットル}$  とした。図 4-10 において示したグラフは特異的な流速と電流での異なる充填の結果を図示したものである。

#### 【0047】実施例 5 - ヨウ化物イオンの酸化

ヨウ化カリウム供給溶液を以下のように準備した。最初に、通常の水の軟水化装置におけるように、並流で軟水中の 10% ヨウ化カリウム溶液を樹脂に通すことにより、陽イオン樹脂の別々の床をカリウム型に再生し、陰イオン樹脂の別の床をヨウ化物型に再生した。樹脂床はその後、過剰の KI 溶液を洗浄した。5 ミクロンの前濾過で処理し、その後、炭素処理をして、公共の水道水中に通常見られる有機物、塩素及びクロラミン化合物を除去した水道水を連続して、最初に陽イオン樹脂床に、それから陰イオン樹脂床に通し、約  $100 \text{ mg/リットル}$  KI の供給溶液を得た。

(A)  $100 \text{ mg/リットル}$  KI 供給溶液の連続的な流れを、実施例 4 で説明した構造を有する充填床電解リアクターに、KI 溶液を底から頂上までリアクターを通すことにより、通し、KI 溶液が毎分 1 リットルの流速で電解リアクターを通るようにした。この実施例のアノードとカソードの間の環状空間はカリウム型の IR-120 plus 陽イオン樹脂で充填した。KI 溶液を充填床電解リアクターに通す間、制御電流をカソードとアノードに適用した。

(B) アノードとカソードの間の環状空間を実施例 1 で説明したように 15% のイオン交換部位が  $\text{Fe}^{3+}$  半導体接合に変換された IR-120 plus 陽イオン樹脂で充填することを除き、上記 (A) の手順を繰り返した。

(C) アノードとカソードの間の環状空間を実施例 1 で説明したように 95% のイオン交換部位が  $\text{Fe}^{3+}$  半導体接合に変換された IR-120 plus 陽イオン樹脂で充填することを除き、上記 (A) の手順を繰り返した。

(D) アノードとカソードの間の環状空間をどの粒状イオン交換材料ででも充填しないことを除き、上記 (A) の手順をまた繰り返した。この実施例はアノードとカソードだけを使用する従来システムの比較例として働く。手順 (A) - (D) における電解工程の結果は図 4 及び 5 に示す。図 3 は出てきた溶液の総ヨウ素濃度 ( $\text{mg/リットル}$ ) を示し、図 5 は同じ溶液の pH を示す。それぞれの実施例において、充填床電解リアクターから出てきた溶液の総ヨウ素量は、各サンプル間で装置を脱イオ

ン水でブランクを取ることを除き、ヨウ素（0から7.00mg/リットルまで）定量用の直示分光光度計モデルNo. DR/2000を用いた、Hach社のDPD方法8031に従い、決定した。個々の溶液のpHもまた、標準技術により測定した。“総ヨウ素”はヨウ素と次亜ヨウ素酸の組み合わせである。これは“遊離ヨウ素”と呼ばれる時もある。遊離ヨウ素の2つの成分は別々に述べられることはほとんどない。というのは、それらを区別することは容易ではなく、また、ヨウ素により、よく酸化される種もあれば、次亜ヨウ素酸によりよく酸化されるものもあるからである。しかしながら、どちらの成分も酸化剤である。これらはpHの関数として溶液中に存在する。pHが低いと、溶液の平衡は高濃度のヨウ素の生成側に移動する。pHがあがるにつれ、平衡もシフトし、より高濃度の次亜ヨウ素酸が得られる。約7のpHでは、溶液は約50%のヨウ素及び約50%の次亜ヨウ素酸となる。説明するすべての実施例に対し、総ハロゲン濃度とpHを、排出生成物の流れにおいて測定した。無数の移動部位（IR120-0%Fe+3）を有するイオン交換材料は、イオン交換樹脂が充填されていない従来のリアクターで生成されるのに比べ、ヨウ素の生成を大きく増加させることがわかるであろう。15%の移動部位が半導体接合（IR120-15%Fe+3）に変換された樹脂を現状空間に配置すると、ヨウ素の生成は更に増加する。アノード部位を増加させるのに、移動部位が有効であるだけでなく、半導体接合もまた有効だからである。95%の移動部位が半導体接合（IR120-95%Fe+3）に変換された樹脂を現状空間に配置すると、ヨウ素の生成は装てんなしと15%の装てんの間に落ち込んだ。半導体接合の数が増加されても移動部位の数が大きく制限されるので、このように低い変換が起きたと考えられる。

【0048】実施例6・ヨウ化物イオンの酸化  
流速を変化させることを除いては、実施例5（B）の手順を繰り返した。図6は0.3リットル/分、0.5リットル/分、0.75リットル/分及び1.0リットル/分の様々な流速での総ヨウ素濃度を示す。このデータから、リアクターを通る接触時間がヨウ素生成に影響することがわかる。接触時間が長いほど、変換パーセントが大きくなる。

【0049】実施例7・ヨウ化物イオンの酸化  
アノードとカソード間の現状空間を、実施例2の手順により1%以下のイオン交換部位がPt+4半導体接合に変換されたIR-120 Plus陽イオン樹脂で充填すること除いては、実施例5（B）の手順を繰り返した。電解酸化された溶液の総ヨウ素濃度（mg/リットル）及びpHを図7に示す。図7のデータより、半導体接合での電気触媒反応を容易にするために正しい対イオンが選択されると、半導体接合に変換されるのに必要な移動部位の数は少なくなることが示される。半導体接合

は現在、所望の反応に特に適しているからである。

【0050】実施例8・臭化物イオンの酸化  
臭化ナトリウム（NaBr）供給溶液を以下のように準備した。最初に、通常の水の軟水化装置におけるように、並流で軟水中の10%臭化ナトリウム溶液を樹脂に通すことにより、陽イオン樹脂の別々の床をナトリウム型に再生し、陰イオン樹脂の別の床を臭化物型に再生した。樹脂床はその後、過剰のNaBr溶液を洗浄した。5ミクロンの前・濾過で処理し、その後、炭素処理をして、公共の水道水中に通常見られる有機物、塩素及びクロロミン化合物を除去した水道水を連続して、樹脂床を通し、約100mg/リットルNaBrの供給溶液を得た。

（A）供給溶液をKI溶液ではなく前述のNaBr水溶液とし、流速を変化させることを除いては、実施例5

（B）の手順を繰り返した。図8は0.3リットル/分、0.5リットル/分、0.75リットル/分及び1.0リットル/分の様々な流速での総臭素濃度を示す。

（B）KIではなくNaBr供給溶液を使用し、0.3リットル/分、0.5リットル/分、0.75リットル/分及び1.0リットル/分の流速での総臭素濃度を測定することを除いては、実施例7の手順を繰り返した。得られた結果を図9に示す。

（C）溶液をKI溶液ではなくNaBr水溶液としたことを除いては、実施例5（D）の手順を繰り返した。再び、NaBr溶液の流速を変化させ、0.3リットル/分、0.5リットル/分、0.75リットル/分及び1.0リットル/分の流速に対する比較結果を得た。従来の、非充填電解リアクターを用いて得られた結果を図10に示す。

上記実施例のそれぞれにおいて、総臭素濃度は、各サンプル間で装置を脱イオン水でブランクを取ることを除き、臭素（0から4.50mg/リットルまで）定量用の直示分光光度計モデルNo. DR/2000を用いた、Hach社のDPD方法8031に従い、決定した。総ヨウ素濃度の場合と同様に、“総臭素”はヨウ素と次亜ヨウ素酸の組み合わせである。これは“遊離ヨウ素”と呼ばれる時もある。水溶液中のヨウ素及び次亜ヨウ素酸に関する上記論議及びpHを変化させたときのそれらの相対的な濃度は臭素及び次亜臭素酸に同様に当てはまる。これらの臭化物臭素の実施例から、本発明は、実施例5、6及び7で示したヨウ化物のヨウ素への変換と同様にこの種に対してうまく作用することがわかるであろう。更に、図9に示された結果と図7及び8に示された結果を比較することにより、充填していない従来のリアクターを用いた旧知の技術は、使用した流速に関係なく、本発明より大きく劣っていることがわかるであろう。実際、本発明はすべての流速及びアンペアレベルで 過酸化水素水溶液の電解還元以下の例は水溶

液中の過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の制御還元のための、本発明の電解方法を説明するものである。実施例において、上述の実施例 4 で説明し、図 2 及び 11 で図示した電解リアクターを用いて、同じ組の条件で、試験をした。水はすべて  $77^\circ\text{F}$  の温度とし、溶液はすべてリアクターを通過して上方に流れるようにした。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の入り口濃度は  $86\text{mg}/\text{リットル}$  とした。図 12 において示したグラフは特異的な流速と電流での異なる充填の結果を図示したものである。

#### 【0051】 実施例 9 - 過酸化水素の還元

15 リットルの軟化させ、濾過させ、脱塩素化させた水道水中に 50 m リットルの 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を入れて、 $86\text{mg}/\text{リットル}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  供給溶液を準備した。オゾン試験を用いて、HachDR-2000 分光光度計で溶液の試験をした。過酸化水素に対する直接の試験は知られておらず、オゾン試験が使用され、結果に 10 がかけられた。このようにして試験した溶液は  $86\text{mg}/\text{リットル}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を示した。

(A)  $86\text{mg}/\text{リットル}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  供給溶液の連続的な流れを、実施例 4 で説明した構造を有する充填床電解リアクターに、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を底から頂上までリアクターを通すことにより、通し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液が 100 ミリリットル/リットルの流速で電解リアクターを流すようにした。この実施例のアノードとカソードの間の環状空間は、実施例 3 で説明したように 15% のイオン交換部位が SPS 半導体接合に変換された Rohm and Haas IRA 410 の II 型陰イオン樹脂で充填した。 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を充填床電解リアクターに通す間、制御電流をカソードとアノードに適用した。

(B) アノードとカソード間の環状空間を改質していない Rohm and Haas IRA 410 II 型陰イオン樹脂で充填することを除いては、上記 (A) の手順を繰り返した。

(C) アノードとカソードの間の環状空間をどの粒状イオン交換材料でも充填しないことを除き、上記 (A) の手順を繰り返した。この実施例はアノードとカソードだけを使用する従来システムの比較例として働く。

手順 (A) - (C) における電解工程の結果は図 12 に示す。それぞれの実施例において、充填床電解リアクターから出てきた溶液の総  $\text{H}_2\text{O}_2$  量は、各サンプル間で装置を脱イオン水でブランクを取ることを除き、オゾン

(0 から  $1.4\text{mg}/\text{リットル}$  まで) 定量用の直示分光光度計モデル No. DR/2000 を用いた、Hach 社の DPD 方法 8177 に従い、決定した。結果に 10 をかけて、オゾン値を  $\text{H}_2\text{O}_2$  値に変換した。無数の移動部位を有する陰イオン交換材料 (非改質 II 型樹脂) は、イオン交換樹脂が充填されていない従来のリアクターに比べ還元反応を大きく改善することがわかるであろう。15% の移動部位が半導体接合に変換された樹脂 (15% SPS を有する II 型樹脂) を環状空間に配置

すると、還元は更に改善される。カソード部位を増加させるのに、移動部位が有効であるだけでなく、半導体接合もまた有効だからである。イオン交換材料は、電解リアクター中で電極間に (及び周りに) 密に充填し、イオン交換材料粒子自体及び電極間との密接な接触を確実にすることが好ましい。この密接な接触により、酸化であろうと還元であろうと、確実に変換の効率を最も高くできる。しかしながら、この発明の一部として、イオン交換材料の隙間の多い充填も適当な条件では使用することができると考えられる。システムに対し最も高い総合効率を達成することは必ずしも必要ないが、この発明により得られる利益がなお達成することができるので、隙間の多い充填を採用することのできる状況があるかもしれない。

【0052】 前述の説明及び図面はこの発明を説明するにすぎないと考えるべきである。この発明の多くの適用が当業者には容易に考えつくので、この発明を、開示した特異的な実施例または図示し説明した密接な構成と作用に限定するの望ましくない。むしろ、この発明の範囲内において、適当な改善や同等なものはすべて行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明にかかる基本的な充填床電解リアクターの断面図を示す。

【図 2】 本発明にかかる別の基本的な充填床電解リアクターの断面図を示す。

【図 3】 本発明にかかる電解リアクターの別の実施例の断面図を示す。

【図 4】 様々に装てんされたイオン交換材料を使用した本発明の方法、及び従来の方法によるヨウ化物水溶液の酸化により生成した、ヨウ素濃度対電流を示すグラフである。

【図 5】 様々に装てんされたイオン交換材料を使用した本発明の方法、及び従来の方法により生成された酸化ヨウ化物水溶液の pH 対電流を示すグラフである。

【図 6】 様々な流速で本発明の方法により生成された酸化ヨウ化物水溶液のヨウ化物濃度対電流を示すグラフである。

【図 7】 本発明の方法により生成された酸化ヨウ化物水溶液の pH 対電流を示すグラフである。

【図 8】 イオン交換材料が鉄対イオンとの半導体接合を含む、様々な流速での本発明の方法により生成された酸化臭素溶液の臭素濃度対電流を示すグラフである。

【図 9】 イオン交換材料が少量部の白金対イオンとの半導体接合を含む、様々な流速での本発明の方法により生成された酸化臭素溶液の臭素濃度対電流を示すグラフである。

【図 10】 様々な流速での従来の方法により生成された酸化臭素溶液の臭素濃度対電流を示すグラフである。

【図 11】 図 2 により構成され、図 4-10 において

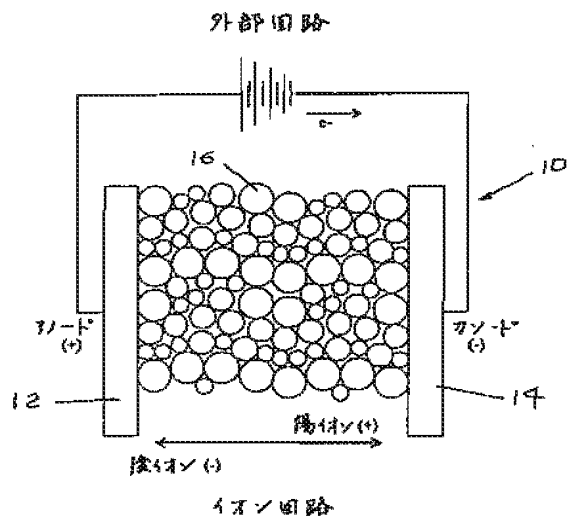
説明された結果を示すテストに関連して使用された電解リアクターの分解透視図を示す。

【図 12】 様々に装てんされたイオン交換材料を使用した本発明の方法、及び従来の方法による過酸化水素水溶液の還元により生成した、過酸化水素濃度対電流を示すグラフである。

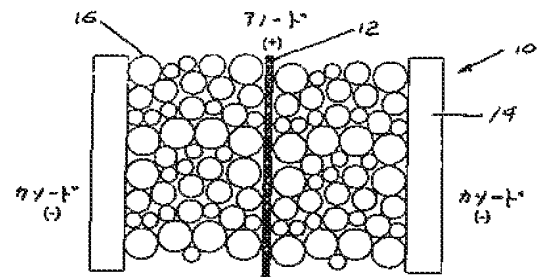
【符号の説明】

- 10、20 充填床電解リアクター
- 12、22 アノード
- 14、24 カソード
- 16、26 イオン交換材料
- 28 イオン交換膜
- 30 アノードチャンバ
- 32 カソードチャンバ

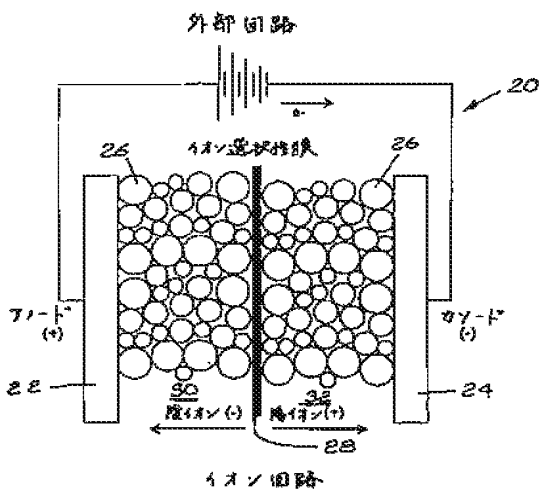
【図 1】



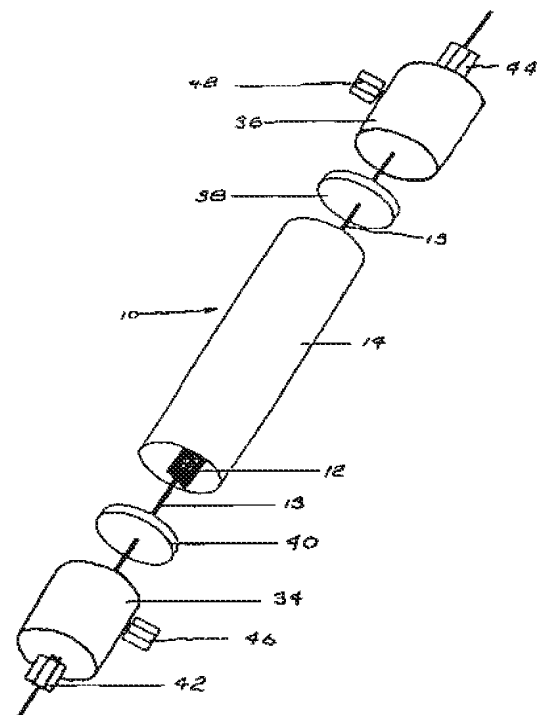
【図 2】



【図 3】

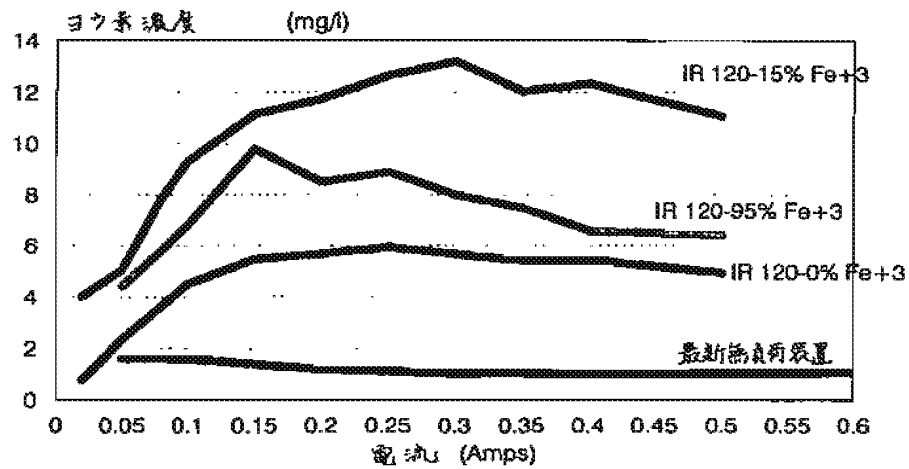


【図 11】



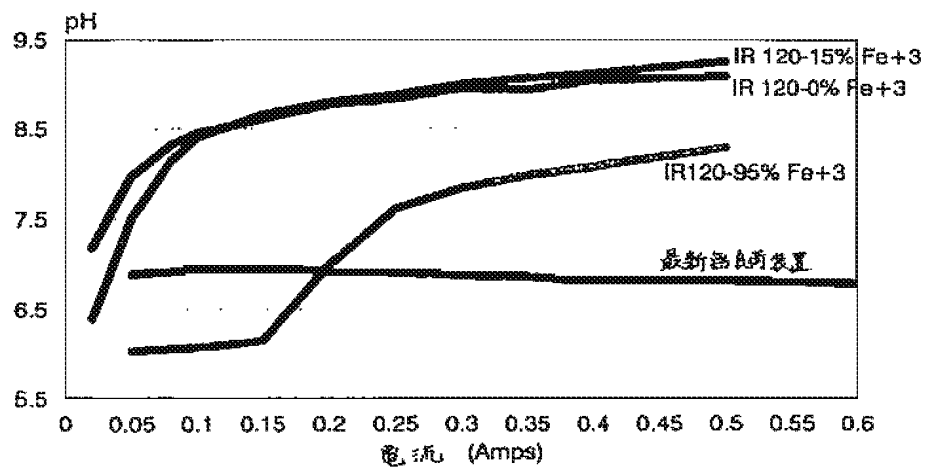
【図 4】

1 LPM におけるヨウ素濃度 (mg/l)

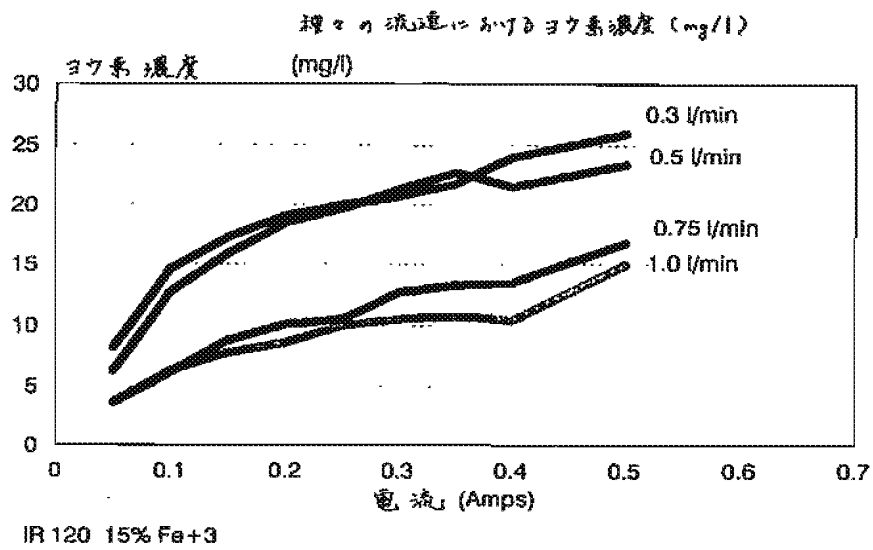


【図 5】

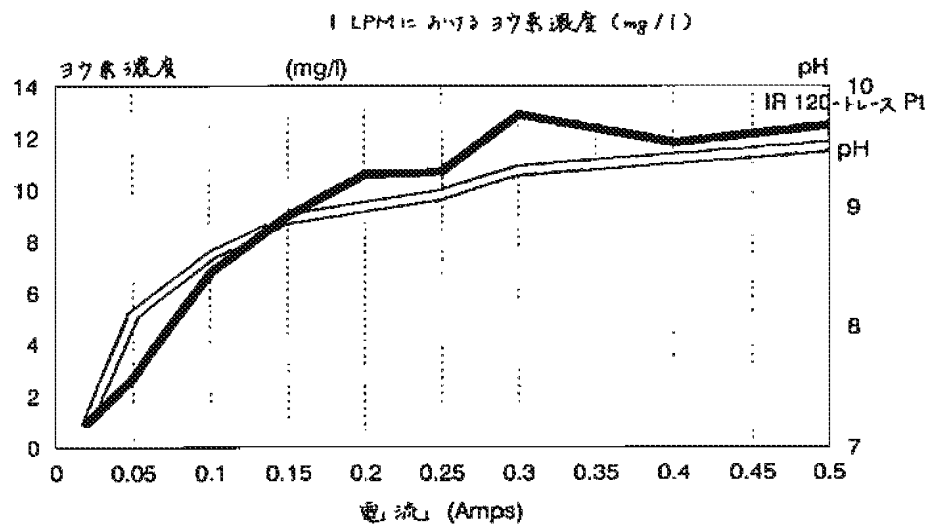
1 LPM における pH



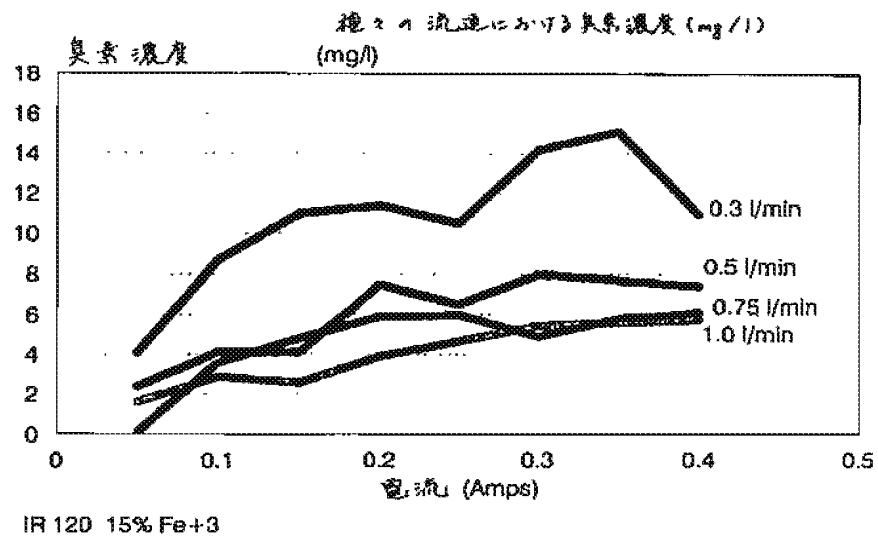
【図 6】



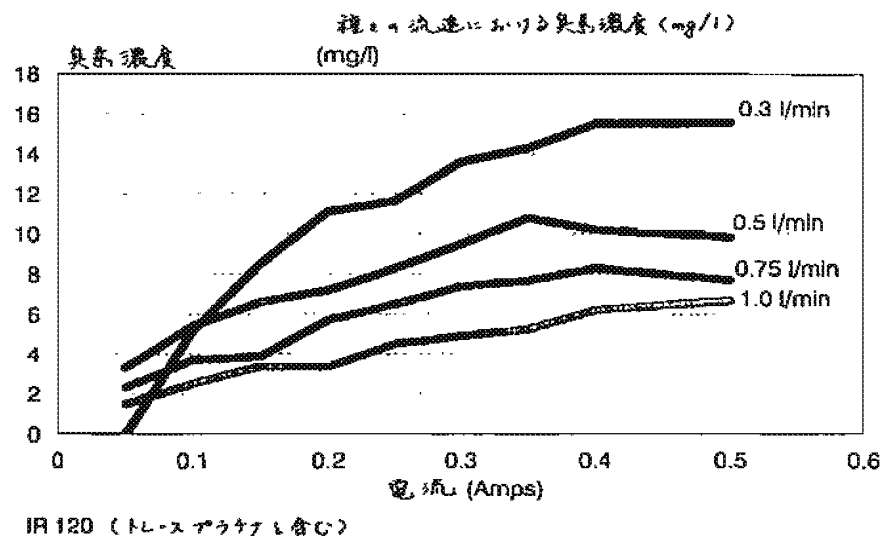
【図 7】



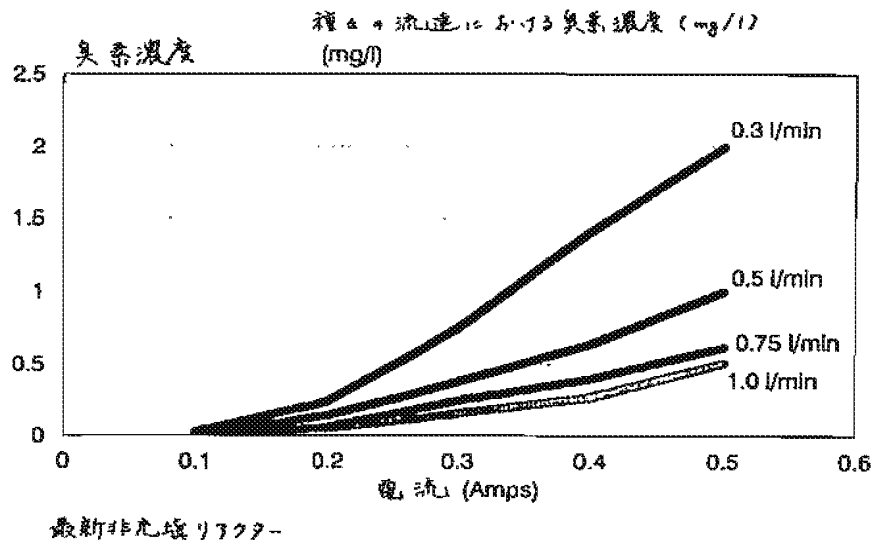
【図 8】



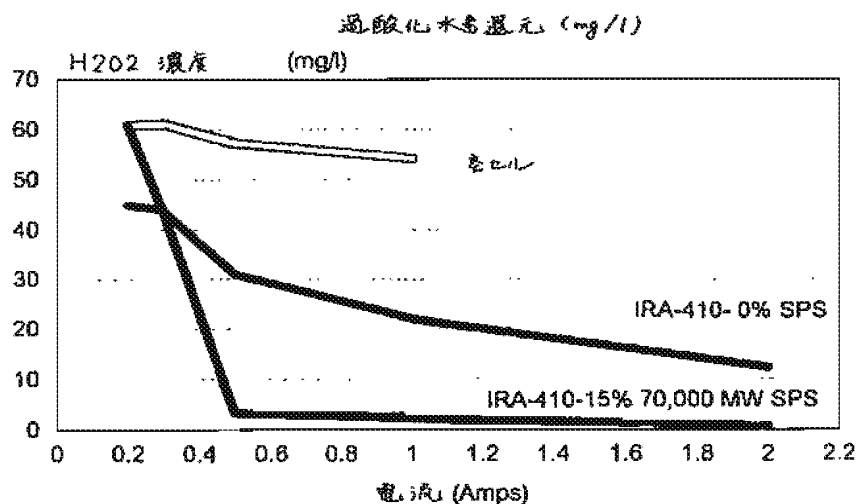
【図 9】



【図10】



【図12】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年11月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】半導体接合での水分解反応を別の観点から見ると、接合で酸化されるまたは酸化されうるものがないものなれば、水素イオン ( $H^+$ ) 及びヒドロキシルイオン ( $OH^-$ ) が形成される。水素イオンは平衡に対し過剰にあり、半導体接合により占められていない移動部

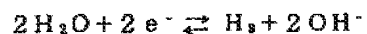
位上に位置する移動カチオンをイオンの置き換えることができる。水分解反応が進むにつれ、より多くの移動カチオンが置換され、移動部位のほとんどが水素型に変換される。逆の反応がアニオン樹脂上で起き、そこでは、半導体接合が還元剤の性質を有し、過剰のヒドロキシルイオンは隣接した移動部位上に位置する移動アニオンを置換することができる。置換反応の結果、内部で生成される薬品によりイオン交換材料が“再生成”される。水の分解からの反応は以下の通りである。

【数1】

アノード反応



カソード反応



このため、イオン交換材料は、直流電界中で電極間また

はイオン選択膜間に配置することができ、内部で発生した水素及びヒドロキシルイオンにより適所でそれらの材料を再生成することができた。これらの材料はカチオン及びアニオン交換材料の混合物中、またはカチオン材料及びアニオン材料の別々の層で配置することができる。このような材料の配置は混合床イオン交換システム及び分離床イオン交換システムと類似している。

---

フロントページの続き

(72) 発明者    アリソン・ホーキンス・サンプソン  
                 アメリカ合衆国78231テキサス州サン・アントニオ、シャパノ・ドライブ107番